

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.04.2001 Patentblatt 2001/14

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 37/08, C07C 45/53**

(21) Anmeldenummer: **00117403.6**

(22) Anmeldetag: **11.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.09.1999 DE 19946888**

(71) Anmelder:
**Phenolchemie GmbH & Co. KG
45966 Gladbeck (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pompetzki, Werner, Dr.
46284 Dorsten (DE)**
• **Gerlich, Otto, Dr.
45966 Gladbeck (DE)**
• **Kleinloh, Werner, Dr.
45721 Haltern (DE)**

(74) Vertreter:
**Olbricht, Gerhard, Dr.
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
Patente - Marken
Bau 1042 - PB15
45764 Marl (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Phenol, Aceton und Methylethylketon**

(57) Phenol wird überwiegend durch Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid hergestellt, wobei als Koppelprodukt zwangsläufig zu gleichen molaren Teilen Aceton anfällt, für welches in Zukunft aber geringere Absatzmärkte als für Phenol prognostiziert werden.

Erfindungsgemäß werden Phenol und Aceton daher durch Oxidation eines Cumol und bis zu 25 Gew.-% sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemischs und anschließende Hocksche Spaltung der Hydroperoxide hergestellt, so daß über die Zusammensetzung des Eduktgemischs das Verhältnis der Wertprodukte Phenol:Aceton:Methylethylketon gesteuert werden kann.

Herstellung von Phenol, Aceton und Methylethylketon.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol, Aceton und Methyl ethylketon durch Oxidation eines Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches und anschließende Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid und sek.-Butylbenzolhydroperoxid.

[0002] Phenol ist ein wichtiger chemischer Grundstoff mit breiter Anwendungspalette. Neben seiner Verwendung als Lösemittel wird Phenol unter anderem zur Herstellung von Phenol-Harzen, Bisphenol-A, ϵ -Caprolactam, Adipinsäure, Alkylphenolen und Weichmachern eingesetzt.

[0003] Es ist bekannt, Phenol durch Hocksche Spaltung eines geeigneten Hydroperoxids herzustellen. Dabei entsteht neben dem Phenol als Hydroxy-Verbindung stets als Koppelprodukt eine Carbonyl-Verbindung, die aus wirtschaftlichen Gründen ebenfalls einer geeigneten Verwertung zugeführt werden muß.

[0004] Die Offenlegungsschrift EP-0 548 986 A1 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Methyl ethylketon (kurz: MEK) als Koppelprodukt durch Oxidation von sek.-Butylbenzol zu sek.-Butylbenzolhydroperoxid und Hocksche Spaltung des sek.-Butylbenzolhydroperoxids zu Phenol und MEK. MEK ist neben Aceton eines der technisch wichtigsten Ketone, das vor allem als Lack- und Harzlösemittel verwendet wird. In EP-0 548 986 A1 wird vorgeschlagen, als Ausgangsmaterial ein sek.-Butylbenzol einzusetzen, das entweder im wesentlichen frei von Ethylhydroperoxid, Carbonsäuren und Phenol oder im wesentlichen frei von styrolischen Verbindungen oder im wesentlichen frei von Methylbenzylalkohol ist. Durch geeignete, auf diese Einsatzmaterialien abgestimmte Prozeßführungen mit speziellen zusätzlichen Behandlungsschritten wird vor allem eine verbesserte Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte erzielt. Dadurch kann nicht umgesetztes sek.-Butylbenzol zum Oxidationsschritt rückgeführt werden, ohne die Oxidationsgeschwindigkeit negativ zu beeinflussen.

Auch die Offenlegungsschrift EP-0 578 194 A2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und MEK aus sek.-Butylbenzol. Es wird ein Verfahren beschrieben, das im Anschluß an die üblichen Verfahrensschritte Oxidation, Aufkonzentrierung und Spaltung spezielle Aufbereitungsschritte, insbesondere eine Alkaliwäsche der durch Destillation abgetrennten MEK-Fraktion, aufweist, wodurch insgesamt ein MEK höherer Reinheit erhalten werden soll.

[0005] Aus dem US-Patent 4 532 360 ist ein direktes, einstufiges Verfahren bekannt, das auch zur Herstellung von Phenol und MEK aus sek.-Butylbenzol verwendet werden kann. Dabei wird die Oxidation von sek.-Butylbenzol in Gegenwart von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff sowie mindestens eines Additivs aus der Gruppe Ceriumoxid, Triphenylborat, Bortriphosphat und Wasser durchgeführt, wodurch eine direkte

Spaltung des sek.-Butylbenzolhydroperoxids zu Phenol und MEK eintritt.

[0006] Aus dem Patentdokument JP-62-114 922 vom 26. Mai 1987 ist ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Phenol, MEK und Aceton durch Oxidation von sek.-Butylbenzol mit molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas in Gegenwart von Cumol oder Cumolhydroperoxid bekannt. Durch den Zusatz zum sek.-Butylbenzol von 5 bis 60 Gew.-% eines Cumolhydroperoxidkonzentrats, das 65 bis 85 Gew.-% Cumolhydroperoxid enthält, oder durch Zugabe von mindestens 50 Gew.-%, idealerweise jedoch 30 bis 70 Gew.-%, Cumol zum sek.-Butylbenzol, wobei sich die Angabe der Gew.-% auf dem Gehalt an sek.-Butylbenzol bezieht, wird eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation des sek.-Butylbenzols erzielt. Ferner wird die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit des sek.-Butylbenzols vom Isobutylbenzolgehalt und die Bildung des Nebenprodukts Acetophenon verringert. Im Falle des Zusatzes von Cumol zum sek.-Butylbenzol wird also mit einem Unterschub an Cumol oxidiert.

[0007] Phenol wird heutzutage allerdings in der Hauptsache durch Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid hergestellt, wobei als Koppelprodukt Aceton anfällt. Aceton besitzt ebenfalls vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, nämlich z. B. als Lösemittel oder zur Herstellung von u. a. Bisphenol-A und Methylmethacrylat.

[0008] Bei diesem sogenannten Cumolverfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton wird zunächst Cumol mit vorzugsweise Luft oder Sauerstoff zum Cumolhydroperoxid oxidiert, welches - nach üblicherweise einer destillativen Aufkonzentrierung durch Abtrennung von nicht umgesetztem Cumol auf einen Cumolhydroperoxidgehalt von 60 bis 85 Gew.-% - anschließend unter Säurekatalyse mit vorzugsweise Schwefelsäure zu Phenol und Aceton gespalten wird. Einen guten Überblick über das Cumolverfahren geben z. B. Weissermel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, 1978, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 19, S. 302 ff, VCH Verlagsgesellschaft, 1991. Neuere Weiterentwicklungen des Cumolverfahrens betreffen vor allem den Bereich der Cumolhydroperoxid-Spaltung und der Aufarbeitung des Spaltproduktes zur Verringerung der Nebenproduktbildung und des Energieverbrauchs, vgl. z. B. EP-0 589 588 A1, EP-0 670 296 A1 oder WO 97/06905.

[0009] Das Cumolverfahren führt stets molar zu gleichen Teilen zur Gewinnung von Phenol und Aceton. Bezogen auf das Gewicht fallen pro Tonne Phenol 0,62 Tonnen Aceton an. Ein wesentlicher Verwendungszweck für beide Produkte ist die Bisphenol-A-Synthese, wobei entsprechend der Reaktionsgleichung ausgehend von 2 mol Phenol und 1 mol Aceton 1 mol Bisphenol-A erhalten wird. Bisphenol-A dient als Ausgangsstoff zur Herstellung von Polycarbonaten und

Epoxidharzen und wird daher in großen Mengen produziert. Zur Synthese von Bisphenol-A wird aber - molar betrachtet - nur halb so viel Aceton wie Phenol benötigt. Zwar besitzt Aceton wie erwähnt auch weitere Verwendungsmöglichkeiten, z. B. als Lösemittel oder zur Herstellung von z. B. Methylmethacrylat, doch wird insgesamt ein unterschiedliches Marktwachstum für Phenol und Aceton in der Weise prognostiziert, daß molar mehr Phenol als Aceton benötigt werden wird. Diesem unterschiedlichen Marktbedürfnis vermag das für die Herstellung von Phenol und Aceton hauptsächlich verwendete Cumolverfahren aufgrund seines Reaktionsschemas jedoch nicht zu entsprechen.

[0010] Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Phenol bereitzustellen, das zwar ebenfalls Aceton produziert, aber anders als das Cumolverfahren nicht zwangsläufig äquimolare Mengen an Phenol und Aceton erzeugt, sondern auf wirtschaftliche Weise eine flexible Anpassung der Produktion an eine - molar betrachtet - voraussichtlich geringfügig höhere Phenol- als Acetonnachfrage erlaubt.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst gemäß Patentanspruch 1 durch ein Verfahren zur Herstellung von Phenol, Aceton und Methylethylketon durch Oxidation eines Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches mit molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas und anschließende Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid und sek.-Butylbenzolhydroperoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltende Gemisch bis zu 25 Gew.-% sek.-Butylbenzol enthält. Vorzugsweise besteht das Gemisch nur aus Cumol und sek.-Butylbenzol.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit Hilfe der aus dem Cumolverfahren bekannten Verfahrensschritte auch Gemische, die gleichzeitig Cumol und geringe Mengen von bis zu 25 Gew.-% an sek.-Butylbenzol enthalten, behandelt werden und gemeinsam zu Phenol, Aceton und MEK umgesetzt werden können. Damit kann durch Anpassung der Zusammensetzung des Eduktgemisches das molare Verhältnis von Phenol:Aceton:MEK im Produktgemisch gezielt gesteuert werden und in der Regel ein nicht zu vermarktender Überschuß an einer der beiden entstehenden Carbonylverbindungen vermieden werden. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet damit den wesentlichen Vorteil, die Produktion an die Märkte für die Wertprodukte Phenol, Aceton und MEK anpassen zu können, wobei insbesondere die prognostizierte Aceton-Überkapazität vermieden werden kann.

[0013] Da die erfindungsgemäße Umsetzung des Cumol und bis zu 25 Gew.-% sek.-Butylbenzol bezogen auf die Mischung enthaltenden Gemischs unter den aus dem herkömmlichen Cumolverfahren bekannten Bedingungen erfolgen kann, ist das erfindungsgemäße Verfahren zudem schnell und einfach in bestehenden nach dem Cumolverfahren arbeitenden Anlagen realisierbar. Vorzugsweise wird bei der Realisierung im Bereich der Oxidation und der Spaltung auf bestehende Anlagen-

teile zurückgegriffen; lediglich bei der Zuführung der Edukte und insbesondere bei der Aufarbeitung des Spaltproduktstroms zu den einzelnen Wertprodukten sind Anpassungen erforderlich. Eine bestehende, nach dem herkömmlichen Cumolverfahren arbeitende Produktionsanlage für Phenol und Aceton kann daher leicht so erweitert werden, daß sie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, und je nach Marktsituation erfindungsgemäß oder nur zur Herstellung von Phenol und Aceton betrieben werden.

[0014] Als Edukt für die Oxidation beim erfindungsgemäßen Verfahren dient also ein Gemisch, das neben Cumol erfindungsgemäß bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, sek.-Butylbenzol aufweist. Dieses Gemisch kann bereits in Lagertanks vorgehalten werden oder durch Vermischen aus getrennten Quellen erst vor dem Eintritt in die Oxidationsreaktoren gebildet werden. Es ist auch möglich, Cumol oder sek.-Butylbenzol enthaltende Stoffströme getrennt in die Oxidationsreaktoren einzudosieren und dort zu vermischen.

[0015] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Eduktgemisch für die Oxidation direkt durch Alkylierung von Benzol mit einem entsprechenden Gemisch aus Propen und Buten-1/Buten-2 in Gegenwart eines handelsüblichen Alkylierungskatalysators wie z. B. AlCl_3 , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ oder Zeolithen hergestellt. Das Propen, Buten-1 und Buten-2 enthaltende Gasgemisch kann dabei direkt von einem Cracker bezogen werden, wodurch eine zusätzliche Auftrennung des Gasgemisches in Propen und Buten-1/Buten-2 für z. B. eine getrennte Herstellung von Cumol und sek.-Butylbenzol entfallen kann.

[0016] Als Oxidationsreaktoren dienen vorzugsweise die vom Cumolverfahren bekannten Blasensäulenreaktoren. Die Oxidation erfolgt analog zum Cumolverfahren vorzugsweise ohne Katalysator bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C und Drücken von 1 bis 20 bar absolut in Gegenwart von bevorzugt Luft oder Sauerstoff als molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas, bis ein Gehalt von bis zu 40 Gew.-% an Peroxiden im Produktstrom aus der Oxidation erreicht ist. Der Rest umfaßt überwiegend nicht umgesetztes Cumol und sek.-Butylbenzol, da vorzugsweise ein weitestgehend reines Cumol/sek.-Butylbenzol-Gemisch eingesetzt wird. Ferner sind in geringen Mengen einige bei der Oxidation gebildete Nebenprodukte enthalten. Hierzu zählen insbesondere Dimethylphenylcarbinol, 2-Phenylbutanol, Acetophenon und Propiophenon.

[0017] Wie beim herkömmlichen Cumolverfahren kann der Produktstrom aus der Oxidation direkt oder über eine Vorlage als Zwischenspeicher einer Konzentrierungseinheit zugeführt werden, in der vorzugsweise destillativ unter Vakuum durch Abtrennung von nicht umgesetztem Cumol und/oder sek.-Butylbenzol der Gehalt an Cumolhydroperoxid bevorzugt auf 40 bis 65 Gew.-% und/oder an sek.-Butylbenzolhydroperoxid auf bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% im Stoffstrom erhöht wird.

Das abgetrennte Cumol und/oder sek.-Butylbenzol wird vorzugsweise ggf. nach weiterer Aufbereitung zur Oxidation zurückgeführt.

[0018] Der Stoffstrom aus der Aufkonzentrierung wird nun der Spaltung zugeführt, die erfindungsgemäß 5 bevorzugt säurekatalysiert, vorzugsweise mittels Schwefelsäure, in homogener Phase erfolgt. Cumolhydroperoxid und sek.-Butylbenzolhydroperoxid werden hier im wesentlichen zu Phenol, Aceton und MEK umgesetzt. Geeignete Spaltreaktoren und Reaktionsbedingungen sind z. B. aus EP-0 589 588 A1 oder WO 97/06905 bekannt. Es kann vorteilhaft sein, das Spaltprodukt analog zum Verfahren in diesen Patentdokumenten einer Nachtemperung zur Verringerung des Gehalts an unerwünschten, die Ausbeute verringenden Nebenprodukten zu unterziehen. Anschließend erfolgt eine vorzugsweise destillative Aufarbeitung des Spaltproduktgemisches auf dem Fachmann vertraute, zum Cumolverfahren analoge Weise, um die Wertprodukte Phenol, Aceton und MEK zu isolieren. 20

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die hier skizzierten Hauptverfahrensschritte beschränkt; vielmehr können alle aus dem Cumolverfahren bekannten Verfahrensvarianten, Ergänzungen oder Verschaltungen, insbesondere wenn sie darauf abzielen, die Nebenproduktbildung zu verringern und den Energieverbrauch zu optimieren, auch auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden. In Kenntnis des erfindungsgemäßen Verfahrens erschließen sich dem Fachmann vor dem Hintergrund des Cumolverfahrens vielfältige verfahrenstechnische und apparative Ausgestaltungen. 25

[0020] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Spaltausbeuten an Phenol, Aceton und MEK von über 90 % erreichen. Die Zusammensetzung des in der Oxidation eingesetzten Eduktgemisches wird dabei hinsichtlich ihres Gehalts an sek.-Butylbenzol bevorzugt derart angepaßt, daß für die Wertprodukte Aceton und MEK, die als Koppelprodukte zum Phenol anfallen, jeweils ausreichende Absatzmöglichkeiten bestehen. Auf diese Weise werden Verluste durch Überkapazitäten vermieden und eine hohe Wirtschaftlichkeit erreicht. 30

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das folgende Beispiel näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein: 35

Beispiel 1:

[0022] Ein Gemisch, bestehend aus 80 Gew.-% Cumol und 20 Gew.-% sek.-Butylbenzol, wird bei 132 °C mit Sauerstoff in einem thermostatisierbaren Blasen-säulenreaktor oxidiert. Nach einer Oxidationszeit von 2,5 Stunden enthält das Oxidat laut Analyse mit einem Gaschromatograph (GC-Analyse) 21,5 Gew.-% Cumolhydroperoxid und 2,9 Gew.-% sek.-Butylbenzolhydroperoxid. Dieses Gemisch wird anschließend im Hochvakuum einer Konzentrierung unterworfen, wobei 40 45 50 55

das anfallende Konzentrat laut Gaschromatograph-Analyse 59,3 Gew.-% Cumolhydroperoxid und 8,1 Gew.-% sek.-Butylbenzolhydroperoxid enthält. Das als Destillat anfallende Kohlenwasserstoffgemisch enthält weniger als 1 % Peroxid, berechnet als Cumolhydroperoxid. Das Konzentrat wird anschließend bei 50 °C einer einphasigen Spaltung in Gegenwart von 2000 ppm Schwefelsäure, gelöst in Aceton oder in einem Testspaltprodukt bestehend aus Aceton, MEK, Phenol und den Kohlenwasserstoffen gespalten.

[0023] Die Spaltausbeuten betragen nach Auswertung der GC-Analyse für Aceton über 95 %, für MEK 92,3 % und für Phenol über 99 %.

15 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phenol, Aceton und Methylethylketon durch Oxidation eines Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches mit molekularen Sauerstoff enthaltendem Gas und anschließende Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid und sek.-Butylbenzolhydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß das Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltende Gemisch bis zu 25 Gew.-% sek.-Butylbenzol enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch bis zu 20 Gew.-% sek.-Butylbenzol enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 10 bis 20 Gew.-% sek.-Butylbenzol enthält.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch sich aus Cumol und sek.-Butylbenzol jeweils hoher Reinheit zusammensetzt.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch durch Alkylierung von Benzol mit einem Propen, Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Gasgemisch erzeugt wird.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation mit Luft oder Sauerstoff als molekularen Sauerstoff enthaltendem Gas erfolgt.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Oxidation bei Temperaturen von 100 °C bis
140 °C erfolgt.

8. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Oxidat vor der Spaltung destillativ durch
Abtrennung von Cumol oder sek.-Butylbenzol oder
beidem aufkonzentriert wird. 5 10
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß abgetrenntes Cumol oder sek.-Butylbenzol
oder beides zur Oxidation zurückgeführt wird. 15
10. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Spaltgemisch homogen ist. 20
11. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Spaltung säurekatalysiert wird. 25
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Säure Schwefelsäure verwendet wird. 30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 7403

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23. Oktober 1987 (1987-10-23) & JP 62 114922 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 26. Mai 1987 (1987-05-26) * Zusammenfassung *	1-12	C07C37/08 C07C45/53
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 2000	Prüfer Janus, S
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1603 03/82 (P/C/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7403

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62114922 A	26-05-1987	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EUROPEAN PATENT OFFICE
PATENT APPLICATION NO. 1 088 809 A.1

Int. Cl. ⁷ :	C 07 C 37/08 C 07 C 45/53
Filing No.	00117403.6
Filing Date:	August 11, 2000
Publication Date:	April 4, 2001 Patent Bulletin 2001/14
Priority	
Date:	September 30, 1999
Country:	Germany
No.:	19946888
Designated Contracting States:	AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE
Designated Extension States:	AL, LT, LV, MK, RO, SI

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PHENOL, ACETONE, AND METHYL ETHYL
KETONE

Inventors:	Werner Pompetzki 46284 Dorsten
	Otto Gerlich 45966 Gladbeck
	Werner Kleinloh 45721 Haltern (Germany)
Applicant:	Phenolchemie GmbH & Co. KG 45966 Gladbeck (Germany)

Agent

Gerhard Olbricht
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,
Patents-Trademarks
Building 1042-PB 15
45764 Marl (Germany)

[Abstract]

Phenol is predominantly produced by Hock cleavage of cumene hydroperoxide, wherein as a coupling product, acetone is inevitably yielded in the same molar parts, for which, in the future, however, smaller sales markets are prognosticated than for phenol.

Therefore, in accordance with the invention, phenol and acetone are produced by the oxidation of a mixture containing cumene and up to 25 wt% sec-butylbenzene and the subsequent Hock cleavage of hydroperoxides, so that the ratio of the valuable products phenol:acetone:methyl ethyl ketone can be controlled via the composition of the educt mixture.

Production of phenol, acetone, and methyl ethyl ketone.

Description

[0001]

The invention concerns a method for the production of phenol, acetone, and methyl ethyl ketone by the oxidation of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene and the subsequent Hock cleavage of cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide.

[0002]

Phenol is an important chemical parent substance with a broad usage spectrum. In addition to its use as a solvent, phenol is used, among other things, for the production of phenol resins, bisphenol A, ϵ -caprolactam, adipic acid, alkyl phenols, and plasticizers.

[0003]

The production of phenol by Hock cleavage of a suitable hydroperoxide is known. A carbonyl compound, which must be accessible to a suitable utilization for economic reasons also, is thereby always formed as a coupling product, in addition to the phenol as a hydroxy compound.

[0004]

Unexamined Patent Application EP-0 548 986 A1 teaches a method for the production of phenol and methyl ethyl ketone (for short: MEK) as a coupling product by the oxidation of sec-butylbenzene to sec-butylbenzene hydroperoxide and Hock cleavage of the sec-butylbenzene

hydroperoxide to phenol and MEK. In addition to acetone, MEK is one of the technically most important ketones, which is used, above all, as a lacquer and resin solvent. EP-0 548 986 A1 proposes the use of a sec-butylbenzene as a starting material, which is either essentially free of ethyl hydroperoxide, carboxylic acids, and phenol, or is essentially free of styrene compounds or essentially free of methylbenzyl alcohol. Through a suitable conduction of the process, coordinated with these charge materials, with special additional treatment steps, an improved separation of undesired secondary products is above all attained. In this way, unreacted sec-butylbenzene can be returned to the oxidation step without negatively influencing the oxidation rate.

Unexamined Patent Application EP-0 578 194 A2 also concerns a method for the production of phenol and MEK from sec-butylbenzene. A method is described, which, following the usual method steps of oxidation, concentration, and cleavage, has special preparation steps, in particular, an alkali wash of the MEK fraction, separated by distillation wherein as a whole, an MEK of higher purity is to be obtained.

[0005]

A direct, one-stage method is known from US Patent No. 4 532 360, which can be used also for the production of phenol and MEK from sec-butylbenzene. The oxidation of sec-butylbenzene is thereby carried out in the presence of hydrogen bromide or hydrogen chloride and at least one additive from the group cerium oxide, triphenyl borate, boron triphosphate, and water, wherein a direct cleavage of a sec-butylbenzene hydroperoxide to phenol and MEK occurs.

[0006]

The patent JP-62-114 922 of May 26, 1987 describes a method for the simultaneous production of phenol, MEK, and acetone by the oxidation of sec-butylbenzene with molecular oxygen-containing gas, in the presence of cumene or cumene hydroperoxide. By the addition of 5-60 wt% of a cumene hydroperoxide concentrate, which contains 65-85 wt% cumene hydroperoxide to the sec-butylbenzene, or by the addition of at least 50 wt%, ideally however 30-70 wt%, cumene to the sec-butylbenzene, wherein the indication of the wt% refers to the content of sec-butylbenzene, an increased reaction rate is attained during the oxidation of the sec-butylbenzene. Furthermore, the dependence of the oxidation rate of the sec-butylbenzene on the isobutylbenzene content and the formation of the secondary product acetone phenone is reduced. In the case of the addition of cumene to the sec-butylbenzene, therefore, the oxidation is carried out with a substoichiometric amount of cumene.

[0007]

Nowadays, phenol is mainly obtained, however, by Hock cleavage of cumene hydroperoxide, wherein acetone is formed as a coupling product. Acetone also has versatile usage possibilities, namely for example, as a solvent or for the production of, among other things, bisphenol A and methyl methacrylate.

[0008]

In this so-called cumene method for the production of phenol and acetone, cumene is first oxidized with air or oxygen, preferably to form cumene hydroperoxide, which—usually after a distillative concentration to a cumene hydroperoxide content of 60-85 wt% by the separation of unreacted cumene—is subsequently split into phenol and acetone with acid catalysis using sulfuric acid preferably as a catalyst. A good overview of the cumene method is given, for example, by Wessermel/Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd Edition, Verlag Chemie, 1978, or Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 19, p. 302 ff., VCH Verlagsgesellschaft, 1991. More recent further developments of the cumene method concern, above all, the area of cumene hydroperoxide cleavage and the work-up of the cleavage product for the reduction of the secondary product formation and energy consumption, see for example, EP-0 589 588 A1, EP-0 670 296 A1, or WO 97/06905.

[0009]

The cumene method always leads to equal molar parts for obtaining phenol and acetone. Based on the weight, 0.62 tons acetone are yielded per ton phenol. An essential application purpose for both products is the synthesis of bisphenol A, wherein in accordance with the reaction equation, 1 mol bisphenol A is obtained beginning with 2 mol phenol and 1 mol acetone. Bisphenol A is used as the starting substance for the production of polycarbonates and epoxy resins and is therefore produced in great quantities. For the synthesis of bisphenol A, however, only half as much acetone as phenol is needed, considered on a molar basis. As mentioned previously, acetone does have other usage possibilities, for example, as a solvent or for the production of methyl methacrylate, for example, but as a whole, a different market growth for phenol and acetone is prognosticated in such a manner that on a molar basis, more phenol than acetone will be required. The cumene method used mainly for the production of phenol and acetone, however, will not be able to correspond to this different market need because of its reaction scheme.

[0010]

This presents the goal of making available a method for the production of phenol, which likewise produces acetone, but differently from the cumene method, does not inevitably produce equimolar quantities of phenol and acetone, but rather in an economical manner, permits a flexible adaptation of the production to on a molar basis—a presumably slightly higher phenol than acetone demand.

[0011]

This goal is attained, in accordance with the invention and according to Claim 1, by means of a method for the production of phenol, acetone, and methyl ethyl ketone, with the oxidation of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene, with gas containing molecular oxygen and the subsequent Hock cleavage of cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide, which is characterized in that the mixture containing cumene and sec-butylbenzene contains up to 25 wt% sec-butylbenzene. Preferably, the mixture consists only of cumene and sec-butylbenzene.

[0012]

Surprisingly, it was discovered that with the aid of the method steps known from the cumene method, mixtures which simultaneously contain cumene and small amounts of up to 25 wt% sec-butylbenzene are also treated and together can be reacted to form phenol, acetone, and MEK. Thus, by adaptation of the composition of the educt mixture, it is possible to deliberately control the molar ratio of phenol:acetone:MEK in the product mixture and, as a rule, an excess of one of the two formed carbonyl compounds, which cannot be marketed, can be avoided. The method in accordance with the invention thus offers the essential advantage of being able to adapt the production to the markets for the valuable products phenol, acetone, and MEK, wherein, in particular, the expected acetone excess capacity can be avoided.

[0013]

Since the reaction of the cumene and up to 25 wt% sec-butylbenzene, based on the mixture containing the mixed components in accordance with the invention, can take place under the conditions known from the traditional cumene method, the method of the invention can also be implemented quickly and simply in existing plants working according to the cumene method. Preferably, use is made of existing plants in the implementation in the area of oxidation and cleavage; only with the supply of the educts and in particular, in the work-up of the cleavage product flow to the individual valuable products are adaptations required. An existing production unit for phenol and acetone, working according to the traditional cumene method, can therefore

be easily expanded so that it is suitable for the carrying out of the method of the invention, and depending on the market situation can be operated in accordance with the invention, or only for the production of phenol and acetone.

[0014]

A mixture which in addition to cumene, has up to 25 wt%, preferably up to 20 wt%, with particular preference 10-20 wt% sec-butylbenzene, according to the invention is used as an educt for the oxidation with the method in accordance with the invention. This mixture can either be kept ready in storage tanks or can be formed by mixing from separate sources just before being introduced into the oxidation reactors. It is also possible to meter in substance flows containing cumene or sec-butylbenzene separately into the oxidation reactors and to mix them there.

[0015]

Preferably, the educt mixture for the oxidation in accordance with the invention is produced directly by the alkylation of benzene with a corresponding mixture of propene and 1-butene/2-butene in the presence of a commercial alkylation catalyst such as AlCl_3 , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ or zeolites. The mixture containing the propene, 1-butene, and 2-butene can be taken directly from a cracker, wherein an additional separation of the gas mixture into propene and 1-butene/2-butene for a separate production of cumene and sec-butylbenzene, for example, can be omitted.

[0016]

Bubble columns known from the cumene method are preferably used as oxidation reactors. The oxidation takes place in a manner analogous to the cumene method, preferably without a catalyst, at temperatures of 100-140°C and pressures of 1-20 bar absolute in the presence of preferably air or oxygen as the gas containing molecular oxygen, until a content of up to 40 wt% peroxides is attained in the product flow from the oxidation. The remainder predominantly comprises unreacted cumene and sec-butylbenzene, since preferably a cumene/sec-butylbenzene mixture which is pure to the largest extent is used. Furthermore, some secondary products formed during the oxidation are contained in small quantities. Among these are, in particular, dimethylphenylcarbinol, 2-phenylbutanol, acetophenone, and propiophenone.

[0017]

As with the traditional cumene method, the production flow from the oxidation can be supplied to a concentration unit directly or via a recipient as an intermediate storage unit; the content of cumene hydroperoxide is increased to 40-65 wt% and/or sec-butylbenzene

hydroperoxide, to 5-15 wt%, in the substance flow, preferably distillatively, under vacuum by the separation of unreacted cumene and/or sec-butylbenzene. Separated cumene and/or sec-butylbenzene is preferably returned to the oxidation step after an optional additional work-up.

[0018]

The substance flow from the concentration is then supplied to the cleavage, which in accordance with the invention is preferably carried out acid-catalyzed, preferably by means of sulfuric acid in a homogeneous phase. Cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide are essentially reacted here to phenol, acetone, and MEK. Suitable cleavage reactors and reaction conditions are known, for example, from EP-0 589 588 A1 or WO 97/06905. It may be advantageous to subject the cleavage product analogously to the method in this patent document to a post-tempering, so as to reduce the content of undesired secondary products which reduce the yield. Subsequently, a preferably distillative work-up of the cleavage product mixture takes place in a manner which is familiar to the specialist and analogous to the cumene method, so as to isolate the valuable products phenol, acetone, and MEK.

[0019]

The method of the invention is not limited to the main method steps outlined here; rather, all method variants known from the cumene method, supplementary steps, or connections, especially if they aim to reduce the secondary product formation and to optimize energy consumption, can also be applied to the method of the invention. With a knowledge of the method of the invention, versatile technical and equipment developments are made available to the specialist with a background in the cumene method.

[0020]

With the aid of the method of the invention, it is possible to attain cleavage yields of phenol, acetone, and MEK of above 90%. The composition of the educt mixture used in the oxidation is thereby preferably adapted, with respect to the content of sec-butylbenzene, in such a way that sufficient sales possibilities exist for the valuable products acetone and MEK, which are yielded as coupling products to the phenol. In this way, losses are avoided by excess capacities, and a high economic efficiency is attained.

[0021]

The method of the invention is explained in more detail by the following example, without being limited to it:

Example

[0022]

A mixture consisting of 80 wt% cumene and 20 wt% sec-butylbenzene is oxidized at 132°C with oxygen in a thermostatzable bubble column reactor. After an oxidation time of 2.5 h, the oxidate contains, according to analysis with a gas chromatograph (GC analysis), 21.5 wt% cumene hydroperoxide and 2.9 wt% sec-butylbenzene hydroperoxide. This mixture is subsequently subjected to concentration in a high vacuum, wherein the yielded concentrate contains, according to a gas chromatographic analysis, 59.3 wt% cumene hydroperoxide and 8.1 wt% sec-butylbenzene hydroperoxide. The hydrocarbon mixture yielded as the distillate contains less than 1% peroxide calculated as cumene hydroperoxide. The concentrate is subsequently subjected to a monophasic cleavage at 50°C in the presence of 2000 ppm sulfuric acid, dissolved in acetone or in a test cleavage product consisting of acetone, MEK, phenol, and the hydrocarbons.

[0023]

According to the evaluation of the GC analysis, the cleavage yields are above 95% for acetone, above 92.3% MEK, and above 99% for phenol.

Claims

1. Method for the production of phenol, acetone, and methyl ethyl ketone, by the oxidation of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene with gas containing molecular oxygen and the subsequent Hock cleavage of cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide, characterized in that the mixture containing cumene and sec-butylbenzene contains up to 25 wt% sec-butylbenzene.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the mixture contains up to 20 wt% sec-butylbenzene.

3. Method according to Claim 2, characterized in that the mixture contains 10-20 wt% sec-butylbenzene.

4. Method according to at least one of the previous claims, characterized in that the mixture is composed of cumene and sec-butylbenzene of high purity.

5. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the mixture is produced by alkylation of benzene with a gas mixture containing propene, 1-butene, and 2-butene.

6. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the oxidation is carried out with air or oxygen as the gas containing molecular oxygen.

7. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the oxidation is carried out at temperatures of 100-140°C.
8. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that before the cleavage, the oxidate is concentrated distillatively by the separation of cumene or sec-butylbenzene or both.
9. Method according to Claim 8, characterized in that separated cumene or sec-butylbenzene or both are returned to the oxidation.
10. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the cleavage mixture is homogeneous.
11. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the cleavage is acid-catalyzed.
12. Method according to Claim 11, characterized in that sulfuric acid is used as the acid.

European
Patent Office

Application Number
EP 00 11 7403

EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. ⁷)
X,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 011, No. 326 (C-454), October 23, 1987 (1987-10-23) & JP 62 114922 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), May 26, 1987 (1987-05-26) * Summary * -----	1-12	C07C37/08 C07C45/53
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ⁷) C07C
The present search report has been drawn up for all claims.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search December 21, 2000	Examiner Janus, S
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: Particularly relevant if taken alone. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document. T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons. &: Member of the same patent family, corresponding document.			

In this appendix, the patent family members of patent documents listed in the above-referenced European Search Report are indicated.

The data on the family members correspond to the state of the files of the European Patent Office on 31.12.2012. These data serve only for information and are given without guarantee.

December 21, 2000

For additional details regarding this Appendix: see Official Journal of the European Patent Office No. 12/82